

Rec'd PCT/PTO 4 DEC 2004

PCT/JP03/07548

13.06.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/518013

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月11日

REC'D 01 AUG 2003

出願番号  
Application Number: 特願2002-299710  
[ST. 10/C]: [JP2002-299710]

出願人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

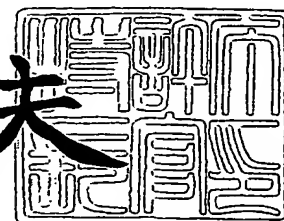
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3057223

【書類名】 特許願

【整理番号】 0210001P.

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/50  
H05G 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市北野町 5 9 3 - 8 積水化学工業株式会  
社内

【氏名】 川崎 真一

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103399

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 清

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085041

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化膜形成方法及び酸化膜形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 常圧下での化学気相成長法によって基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、シリコン含有ガスを中央部から噴出させ、放電によって励起した酸素ガスを両側部から噴出させ、基板の表面付近で合流、反応させるようにしたことを特徴とする酸化膜形成方法。

【請求項 2】 前記シリコン含有ガスは、テトラエトキシシラン (TEOS) 又はテトラメトキシシラン (TMOS) であることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化膜形成方法。

【請求項 3】 中央部に配置した非放電処理部と、その両側部に配置した放電処理部と、前記非放電処理部にシリコン含有ガスを供給する第 1 原料ガス供給源と、前記放電処理部に酸素ガスを供給する第 2 原料ガス供給源とから構成され、前記非放電処理部から噴出したシリコン含有ガスと、前記放電処理部から噴出した励起した酸素ガスとを、基板の表面付近で合流、反応させるようにしたことを特徴とする酸化膜形成装置。

【請求項 4】 前記非放電処理部及び放電処理部は、平板型電極を平行に対向配置したものから構成されることを特徴とする請求項 3 に記載の酸化膜形成装置。

【請求項 5】 前記シリコン含有ガスは、テトラエトキシシラン (TEOS) 又はテトラメトキシシラン (TMOS) であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の酸化膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、常圧下での化学気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) によって、基板の表面に酸化膜を形成する酸化膜形成方法及びそれを実施する酸化膜形成装置に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

シリコンウェーハ、電子回路基板等の基板の表面にシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) を形成する方法としては、従来、テトラメトキシシラン ( $\text{TMOS: Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 及び酸素 ( $\text{O}_2$ ) を使用する低圧プラズマCVD法、テトラエトキシシラン ( $\text{TEOS: Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 及びオゾン ( $\text{O}_3$ ) を使用する常圧熱CVD法が主として採用されている。しかし、これらの酸化膜形成方法では、膜質及びカバレッジ性の何れをも良好とするには、改善すべき点が多々あった。

**【0003】**

このような点を考慮し、TMOS及び酸化性ガスを含む反応ガスをプラズマ化して膜を形成することによって、水分、水素、炭素等の含有量が少なく、しかもカバレッジ性の良好なシリコン含有絶縁膜を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。そして、この方法においては、温度、圧力、高周波電圧、反応ガス流量等のパラメータを適宜調整することによって、膜質、カバレッジ性及び成膜速度を制御している。

**【0004】****【特許文献1】**

特開2001-144084号公報

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

しかし、上記特許文献1に開示された酸化膜形成方法は、低圧下で実施するものであることから、真空状態に保持するための設備が必要となる上に、真空状態にするまでに長時間を要するため、生産性が悪いという問題がある。又、特許文献1には、低圧下で実施することが開示されているだけであって、常圧下で実施することは何等開示されていない。

**【0006】**

そこで、本発明者等が、試験的に、TMOS及び $\text{O}_2$ 系ガスを含む反応ガスを常圧下でプラズマ化して酸化膜を形成したところ、TEOS及び $\text{O}_2$ 系ガスを使用する常圧熱CVD法と比較して、成膜速度及び膜質は改善されたものの、依然として十分に満足できるような結果は得られなかった。これは、低圧下でプラズ

マ化する場合におけるパラメータがそのまま常圧下では適用でないためと考えられる。特に、電極に数百kHzの高周波電圧を常圧下で印加した場合、膜質を良好とし、膜の絶縁破壊を阻止することは困難であるからと考えられる。

#### 【0007】

本発明は、かかる従来における問題点に鑑みて為されたものであり、常圧下でのCVD法によって酸化膜を形成した場合にあっても、膜質、カバレッジ性が良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができる酸化膜形成方法及びその方法を実施する酸化膜形成装置を提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明者等は、種々研究、実験を重ねた結果、常圧下であっても、TEOS、TMOS等のシリコン含有ガスを中央部から噴出させ、放電によって励起した $O_2$ ガスを両側部から噴出させ、基板の表面付近で合流、反応させることにより、膜質、カバレッジ性が良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができることを見出した。

#### 【0009】

すなわち、本発明の酸化膜形成方法は、常圧下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、TEOS、TMOS等のシリコン含有ガスを中央部から噴出させ、放電によって励起した $O_2$ ガスを両側部から噴出させ、基板の表面付近で合流、反応させることを特徴とする酸化膜形成方法である。

#### 【0010】

ここで、必ずしも原理、作用の詳細は明確ではないが、原料ガスであるシリコン含有ガスが両側の励起した $O_2$ ガスに囲まれ、外部に逃げることができないため、上述した効果が得られると考えられる。

#### 【0011】

ここにいう常圧とは、 $1.0 \times 10^4 \sim 11 \times 10^4$  Paの圧力を意味するが、特に、 $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4$  Paとするのが好ましい。

#### 【0012】

酸化膜を形成する際、基板は所定温度に加熱、保持しておくが、加熱温度は100～500℃とするのが好ましい。

#### 【0013】

シリコン含有ガスとしては、TEOS、TMOS等を使用することができるが、TEOS、TMOS等は常温常圧下では液体であるから、加熱等によって気化させた後、キャリアガスによって導入するのが好ましい。キャリアガスとしては、窒素(N<sub>2</sub>)又はアルゴン(Ar)、ヘリウム(He)等の希ガスを使用することができる。

さらに、水(H<sub>2</sub>O)を加熱等によって気化させた後、シリコン含有ガスとともに導入してもよい。

#### 【0014】

酸素(O<sub>2</sub>)ガスは、そのまま導入してもよいが、水(H<sub>2</sub>O)を加熱等によって気化させた後、O<sub>2</sub>ガスとともに導入してもよい。尚、H<sub>2</sub>Oとしては、超純水を使用するのが好ましい。

#### 【0015】

放電させる電極の材質としては、鉄、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、黄銅等の合金を使用することができる。

電極の形態としては、電界集中によるアーク放電が発生するのを防止するため、電極間の距離が一定となるような形態、特に、平板型電極を平行に対向配置させるのが好ましい。

対向電極間の距離は、0.1～50mm、特に、0.1～5mmとするのが好ましい。0.1mm未満であると、電極間に間隙を形成して設置するのが困難となり、5mmを超えると、均一に放電させることが困難となる。さらに好ましくは、0.5～2mmである。

#### 【0016】

上記電極間には、高周波の交流電圧やパルス電圧を印加するが、電圧の立ち上がり時間及び立ち下がり時間が10μs以下、特に、1μs以下のパルス電圧を印加するのが好ましい。10μsを超えると、アーク放電に移行し易く、不安定な状態となるからである。ここで、立ち上がり時間とは、電圧の絶対値が連続

して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧の絶対値が連続して減少する時間をいうものとする。

#### 【0017】

パルス電圧の周波数は、0.5～100kHzとするのが好ましい。0.5kHz未満であると、成膜処理に時間がかかり過ぎるからである。

1パルスの継続時間は、0.5～200 $\mu$ sとするのが好ましい。200 $\mu$ sを超えると、アーク放電に移行し易く、不安定な状態となるからである。一方、継続時間の間隔は、0.5～1000 $\mu$ s、特に、0.5～500 $\mu$ sとするのが好ましい。

#### 【0018】

パルス電圧による電界強度は、1～1000kV/cm、特に、50～1000kV/cmとするのが好ましい。1kV/cm未満であると、成膜処理に時間がかかり過ぎ、1000kV/cmを超えると、アーク放電が発生し易くなる。

又、電流密度は、10～500mA/cm<sup>2</sup>、特に、50～500mA/cm<sup>2</sup>とするのが好ましい。

#### 【0019】

尚、成膜処理に要する時間を調整するためには、パルス電圧の電圧値、周波数を適宜設定すればよい。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明の酸化膜形成方法を実施する酸化膜形成装置の好適な実施形態について、図面に基づいて説明する。

図1は本発明の酸化膜形成装置の概略構成図、図2は電極への電圧印加状態を示す説明図、図3は第1原料ガス供給源の概略構成図、図4は第2原料ガス供給源の概略構成図、図5は酸化膜形成装置の噴出ヘッドの縦断面図、図6は下側スリットその他実施例の断面図である。

#### 【0021】

本発明の酸化膜形成装置1は、図1に示すように、中央部に配置した非放電処

理部 2、その両側部に配置した放電処理部 3 a、3 b、非放電処理部 2 に供給する第 1 原料ガス供給源 4 及び放電処理部 3 a、3 b に供給する第 2 原料ガス供給源 5 とから構成される。

#### 【0022】

非放電処理部 2 及び放電処理部 3 a、3 b は、図 2 に示すように、4 つの平板型電極 6 a、6 b、6 c、6 d を平行に対向配置した構成であり、中央側 2 つの電極 6 b、6 c にはパルス電圧が印加され、外側 2 つの電極 6 a、6 d は接地されている。

非放電処理部 2 は、一对の対向電極 6 b、6 c から構成され、電極 6 b、6 c 間には非放電空間 A が画成されている。一对の対向電極 6 b、6 c は、パルス電源 17 に対して並列に接続されているので、この電極間は非放電空間 A となるのである。

放電処理部 3 a は、一对の対向電極 6 a、6 b から、放電処理部 3 a は、一对の対向電極 6 c、6 d から構成され、電極 6 a、6 b 間及び電極 6 c、6 d 間には放電空間 B が画成されている。

#### 【0023】

第 1 原料ガス供給源 4 は、図 3 に示すように、シリコン含有原料貯留槽 7 にキャリアガスボンベ 8 を配管を介して接続した構成としてあり、キャリアガスボンベ 8 から流出したキャリアガスをシリコン含有原料貯留槽 7 に導入し、キャリアガスとともに気化したシリコン含有ガスを噴出ヘッド 11 に供給するようになっている。

本実施形態においては、シリコン含有原料としては TEOS 又は TMOS を、キャリアガスとしては不活性ガスの一つである窒素 ( $N_2$ ) ガスを使用している。

#### 【0024】

第 2 原料ガス供給源 5 は、図 4 に示すように、超純水貯留槽 9 に酸素ボンベ 10 を配管を介して接続した構成としてあり、酸素ボンベ 10 から流出した酸素 ( $O_2$ ) ガスを超純水貯留槽 9 に導入し、酸素 ( $O_2$ ) ガスとともに気化した超純水 ( $H_2O$ ) を噴出ヘッド 11 に供給するようになっている。



尚、上述したように、超純水を使用することなく、酸素 ( $O_2$ ) ガスのみを第2原料ガスとして噴出ヘッド11に供給するようにしてもよい。

又、気化した超純水 ( $H_2O$ ) は、シリコン含有ガスへ添加してもよい。

#### 【0025】

酸化膜形成装置1の噴出ヘッド11は、図5に示すように、供給されるガスの圧力分布を均一化するガス整流部12a, 12b, 12c、セラミック等の絶縁体からなる上側スリット13、非放電処理部2、放電処理部3及びセラミック等の絶縁体からなる下側スリット14から構成され、噴出ヘッド11の周囲には排出ノズル15a, 15bが付設されている。

#### 【0026】

噴出ヘッド11へと供給されてきたシリコン含有ガスは、図5に示すように、ガス整流部12b、上側スリット13の流通路13bを流通し、非放電処理部2の非放電空間Aに導入される。そして、下側スリット14の流出路14bを通過し、噴出口16bから基板Sに向けて噴出する。

#### 【0027】

噴出ヘッド11へと供給されてきた酸素 ( $O_2$ ) ガスは、図5に示すように、ガス整流部12a, 12c、上側スリット13の流通路13a, 13cを流通し、放電処理部3a, 3cの放電空間B, Bに導入される。そして、放電空間B, Bにおいて、高周波のパルス電圧を印加されることによって、グロー放電による常圧プラズマが発生し、励起状態の酸素 ( $O_2$ ) ガスが下側スリット14の流出路14a, 14cを通過し、噴出口16a, 16cから基板Sに向けて噴出する。

尚、基板Sは、図示しない搬送台に載置され、噴出口16a, 16b, 16c (別の言い方をすれば、4枚の電極6a, 6b, 6c, 6d) を横切るように搬送されるようになっている。

#### 【0028】

噴出口16bから噴出したシリコン含有ガスと噴出口16a, 16cから噴出した励起状態の酸素 ( $O_2$ ) ガスとが、基板Sの表面付近で混合、反応することによって、基板Sの表面にシリコン酸化膜 ( $SiO_2$ ) が形成される。

ここで、シリコン酸化膜の厚みが不十分な場合は、基板Sを往復搬送するようにすればよい。又、基板Sの幅が噴出ヘッド11の幅より大きい場合は、噴出ヘッド11が基板Sをスキャンするようにしてもよい。

#### 【0029】

一方、成膜処理後の混合ガスは、排出ノズル15a, 15b内に吸入され、適宜排出される。

#### 【0030】

上記実施形態にあつては、下側スリット14の流出路14a, 14b, 14cは略平行になるよう形成してあるが、図6に示す下側スリット24のように、両側の流出路24a, 24cを中央の流出路24bに対して内方傾斜するように形成してもよい。このようにすれば、基板Sの表面付近でシリコン含有ガスと酸素( $O_2$ )ガスとがより効率的に混合、反応するから、シリコン酸化膜( $SiO_2$ )の成膜速度をより速くすることができる。

又、下側スリットにおいて、流出路の開口部の形態は、スリット状のものに限られるものではなく、丸孔、角孔等の開口を直線上に複数形成したものであってもよい。

#### 【0031】

##### 【実施例】

次に、上述した酸化膜形成装置1を使用した本発明の酸化膜形成方法の実施例について比較例とともに説明する。

#### 【0032】

##### [実施例1～3]

酸化膜形成装置1を使用し、以下のような処理条件、原料ガスによって、シリコン酸化膜を形成した。ガス流量は表1に示す通りである。

##### \* 処理条件

・ 雰囲気圧力	95 kPa
・ 基板の加熱温度	350℃
搬送速度	80 mm/min
・ 印加電圧VPP	14.0 kV

・ パルス周波数 20 kHz

\* 原料ガス

- ・ ガス整流部 12 a  $O_2 + O_3$
- ・ ガス整流部 12 b  $TEOS + N_2$
- ・ ガス整流部 12 c  $O_2 + O_3$

【0033】

【表 1】

吹出ガス	実施例1		実施例2		実施例3		比較例1		比較例2	
	ガスA	ガスB	ガスC	デポレート	A/min	681.7	554.5	809.8	116.2	99.5
	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 10L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 10L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	N <sub>2</sub> 5L/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min	N <sub>2</sub> 5L/min	TEOS 0.1g/min
	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min
	N <sub>2</sub> 10L/min	N <sub>2</sub> 10L/min	N <sub>2</sub> 10L/min	N <sub>2</sub> 10L/min	N <sub>2</sub> 10L/min	N <sub>2</sub> 10L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 10L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 10L/min
	TEOS 0.2g/min	TEOS 0.2g/min	TEOS 0.2g/min	TEOS 0.2g/min	TEOS 0.2g/min	TEOS 0.2g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min
	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 10L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 10L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 5L/min	N <sub>2</sub> 5L/min	N <sub>2</sub> 5L/min	N <sub>2</sub> 5L/min	N <sub>2</sub> 5L/min
	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	O <sub>3</sub> 78g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min
成膜結果	681.7		554.5		809.8		116.2		99.5	

## 【0034】

## [比較例 1, 2]

酸化膜形成装置 1 を使用し、原料ガスの供給部所を変更した以外は、実施例 1 ～ 3 と同様の処理条件で、シリコン酸化膜を形成した。ガス流量は表 1 に示す通りである。

## \* 原料ガス

- ・ ガス整流部 12 a      TEOS + N<sub>2</sub>
- ・ ガス整流部 12 b      O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>
- ・ ガス整流部 12 c      TEOS + N<sub>2</sub>

## 【0035】

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1, 2 において、シリコン酸化膜を形成した際の成膜速度は、表 1 に示す通りであった。

表 1 を参照すると、本発明の酸化膜形成方法によれば、成膜速度は格段に速くなることが理解できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の酸化膜形成装置の概略構成図である。

## 【図 2】

電極への電圧印加状態を示す説明図である。

## 【図 3】

第 1 原料ガス供給源の概略構成図である。

## 【図 4】

第 2 原料ガス供給源の概略構成図である。

## 【図 5】

酸化膜形成装置の噴出ヘッドの縦断面図である。

## 【図 6】

下側スリットその他実施例の断面図である。

## 【符号の説明】

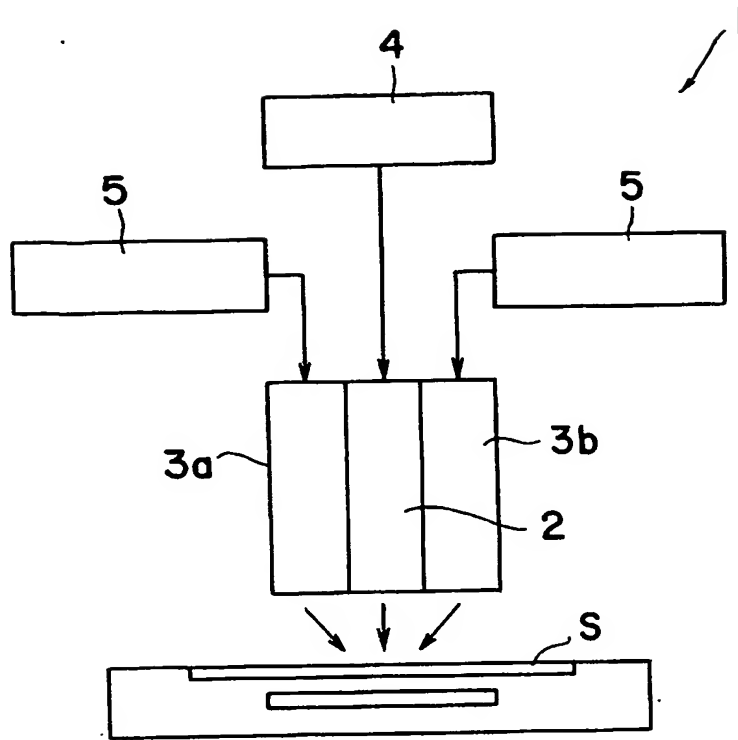
## 1 酸化膜形成装置

- 2 非放電処理部
- 3 放電処理部
- 4 第1原料ガス供給源
- 5 第2原料ガス供給源
- 6 a, 6 b, 6 c, 6 d 電極
- S 基板

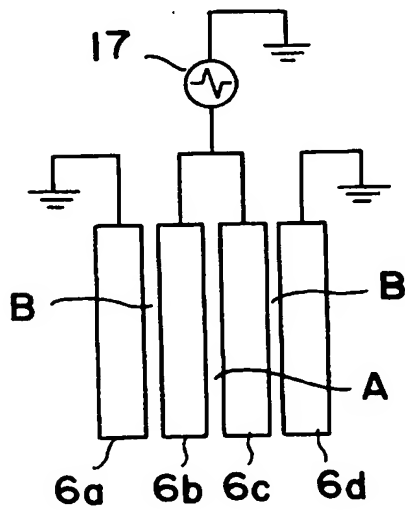
【書類名】

図面

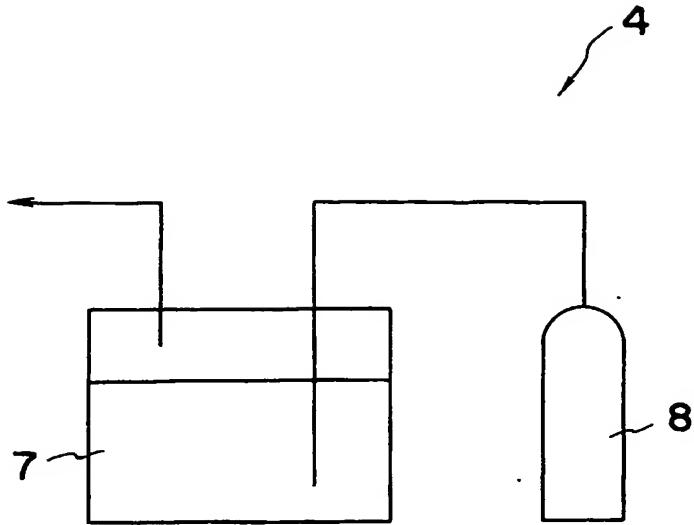
【図 1】



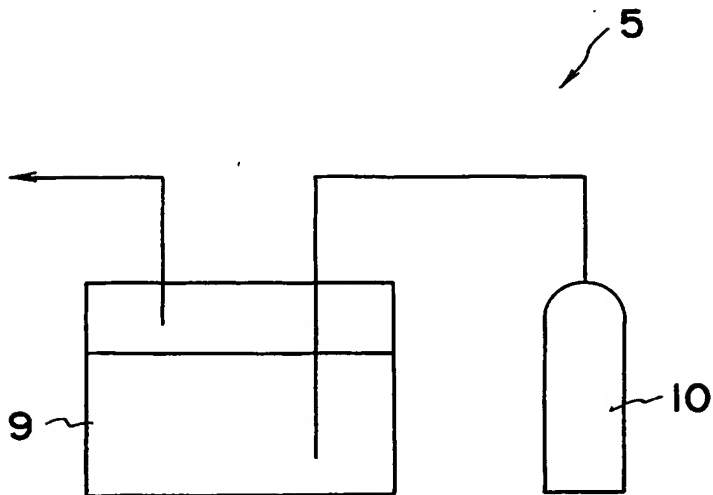
【図 2】



【図3】

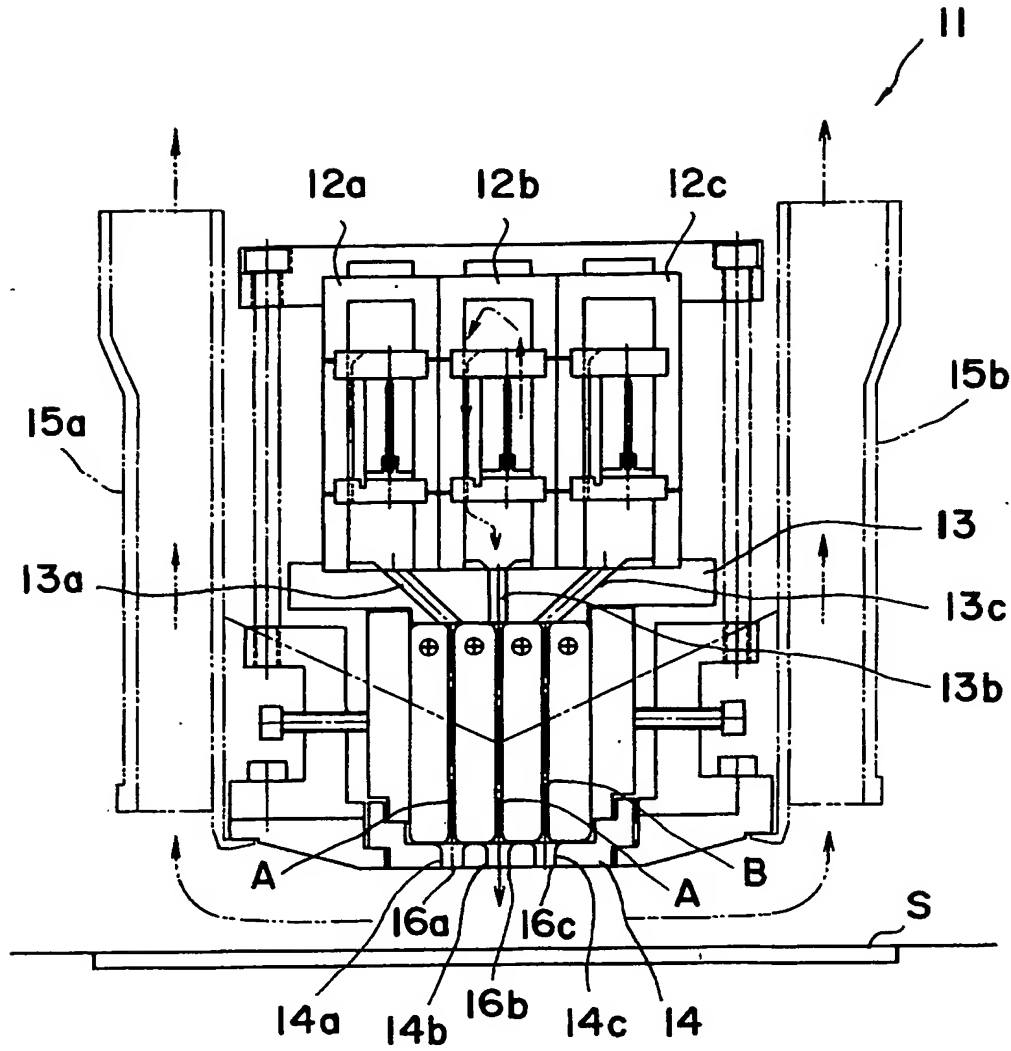


【図4】

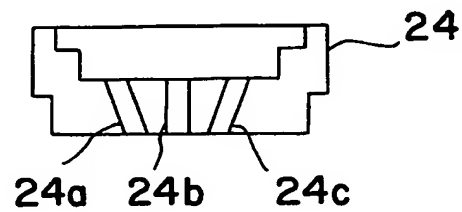




【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 常圧下でCVD法によって酸化膜を形成する場合にも、膜質、カバレッジ性が良好な薄膜を速い成膜速度で形成することができるようにする。

【解決手段】 中央部に配置した非放電処理部2と、その両側部に配置した放電処理部3a、3bと、非放電処理部2にシリコン含有ガスを供給する第1原料ガス供給源4と、放電処理部3a、3bに酸素ガスを供給する第2原料ガス供給源5とから酸化膜形成装置1を構成する。非放電処理部2から噴出したシリコン含有ガスと、放電処理部3a、3bから噴出した励起した酸素ガスとを、基板S上で合流、反応させて酸化膜を形成する。

【選択図】 図1

特願 2002-299710

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 5月 9日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社